

## METHOD FOR RECOVERING SILVER FROM PRECIPITATE OF COPPERELECTROLYSIS

Patent Number: JP60208434  
Publication date: 1985-10-21  
Inventor(s): ABE TATSUICHIROU; others: 02  
Applicant(s): NIPPON KOGYO KK  
Requested Patent: ☐ JP60208434  
Application Number: JP19840065089 19840403  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C22B11/04; C22B7/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1432683C, JP62040407B

### Abstract

**PURPOSE:** To improve remarkably the recovery rate of silver and to decrease the burden of the succeeding washing liquid by removing the lead in the silver chloride residue obtd. by gaseous chlorine leaching of the precipitate of copper electrolysis or decopperization thereof then reducing the silver decoction by sodium thiosulfate.

**CONSTITUTION:** The precipitate of copper electrolysis byproduced in an electrolytic refining stage of copper or the precipitate of decopperization obtd. by decopperizing and dearsenizing said precipitate is subjected to gaseous chlorine leaching in the slurry state. An aq. metallic chloride soln. of NaCl, MgCl<sub>2</sub>, etc. is more preferably used for making the precipitate into the slurry. The gaseous chlorine is blown to the slurry under stirring at 60-80 deg.C. The resultant slurry is converted to the decoction in which gold is leached at  $\geq 99\%$  and the residue in which silver is held in the form of AgCl at  $\geq 99\%$ . The resultant residue is washed preferably by heated water (warm or hot water) so that the greater part of the lead in the residue is removed. The residue after removal of the lead is subjected to sodium thiosulfate leaching and reduction stage according to the conventional form of embodiment to obtain reduced silver. The reduced silver is further refined and is recovered finally as high-purity silver of  $\geq 99.999\%$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-208434

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月21日

C 22 B 11/04  
7/00

7128-4K  
7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 銅電解廢物からの銀回収法

⑯ 特 願 昭59-65089

⑰ 出 願 昭59(1984)4月3日

⑱ 発 明 者	阿 部 辰 一 郎	日 立 市 宮 田 町 3453 番 地	日 本 鋳 業 株 式 有 限 公 司 日 立 製 錬 所 内
⑱ 発 明 者	猪 股 武 彦	日 立 市 宮 田 町 3453 番 地	日 本 鋳 業 株 式 有 限 公 司 日 立 製 錬 所 内
⑱ 発 明 者	高 沢 洋 一	日 立 市 宮 田 町 3453 番 地	日 本 鋳 業 株 式 有 限 公 司 日 立 製 錬 所 内
⑲ 出 願 人	日 本 鋳 業 株 式 有 限 公 司	東 京 都 港 区 虎 ノ 門 2 丁 目 10 番 1 号	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 倉 内 基 弘	外 1 名	

明 細 書

載 の 方 法 。

1. 発明の名称

銅電解廢物からの銀回収法

2. 特許請求の範囲

- 1) 銅電解廢物或いはそれから脱銅及び脱硫した脱銅廢物を塩素ガス浸出し、銀を塩化銀の形で濃縮した塩化銀殘渣を生成し、チオ硫酸ソーダにより銀を浸出しそして生成浸出液を還元して還元銀を生成する銀回収法において、前記チオ硫酸ソーダ浸出前に塩化銀殘渣中に含まれる鉛を除去する脱鉛操作を行うことを特徴とする銅電解廢物からの銀回収法。
- 2) 塩素ガス浸出が廢物を周期表第Ⅰ族乃至Ⅱ族の金属の塩化物の水溶液によりスラリー化し、そこに塩素ガスを吹込むことにより実施される特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 脱鉛操作が加熱水により塩化銀殘渣を洗浄することにより実施される特許請求の範囲第1項記

3. 発明の詳細な説明

本発明は、銅電解廢物からの銀の回収方法に関するものであり、特に塩素ガス浸出法により高収率で銀をAgClの形で固定した浸出殘渣からチオ硫酸浸出法により銀を回収する方法の改善に関する。

銅の電解精製工程において電解槽底に沈積する銅電解廢物(アノードスライム)には、銅製錬原料中に存在した銅より貴な金属がすべて濃縮されて存在し、更に銅陽極中に存在し銅電解液の主成分である希硫酸に溶解しにくい元素が濃縮する結果として、金、銀、白金族元素、セレン、テルル、ビスマス、鉛、銅及び炭素類が混在している。この銅電解廢物から貴金属等の有価元素類を短時間で収率良くしかも低コストで回収することは、その製錬所の収益の改善に役立つのみでなく、資源に乏しい我国においてはきわめて望ましいことである。本発明は上記有価金属のうち特に銀の効率

的回収を計るものである。

我国における従来からの銅電解廢物の処理方法として、銅電解廢物から銅及びセレンを大部分除去した廢物を乾式焙錬することによつて貴金属類を粗銀メタル中に収集し、分銀及び分金工程を実施する方法が実施されているが、複雑な化合物の集合体である廢物の焙錬であるため、直接採取率にばらつきがあり、繰返物の焙錬を不可避免的に必要とするので、収率及びコスト面からはもとより、回収に長時日を要するため金利面から不利であつた。

近年、新たな注目すべき方法として、銅電解廢物をスラリー状とし、そこに塩素ガスを吹込むことにより金その他の有価金属が溶出した浸出液と銀を $\text{Ag}_2\text{O}$ の形で固定した浸出残渣とに分離する塩素ガス浸出法が提唱されている。塩素ガス浸出法としては、銅電解廢物を水性スラリーとして塩素ガスを吹込む方法、銅電解廢物を塩酸水溶液中でスラリー状とし塩素ガスを吹込む方法及び周期表第Ⅰ族及びⅡ族金属の塩化物( $\text{NaOH}$ 、 $\text{MgO}$ 、等)

を用いてスラリー化した銅電解廢物に塩素ガスを吹込む方法があり、中でも最後に挙げた方法( $\text{Cl}_2/\text{金属塩化物浸出法}$ と表示する)は本件出願人の提唱に係るものであり、廢物中の銀の99.5%以上が $\text{Ag}_2\text{O}$ として浸出残渣に固定でき、金その他の有価金属も高収率で浸出液中に回収しうる点で前2者の方法よりも優れている。

いずれにせよ、これら塩素ガス浸出法は、金、銀等の早期回収という点から見て非常に簡単且つ効率の良いプロセスであり、従来からの乾式法に代替しうるものである。塩素ガス浸出法の浸出残渣特に $\text{Cl}_2/\text{NaOH}$ 浸出法による浸出残渣には銀が高純度で濃縮されており、重要な銀回収源である。しかしながら、この浸出残渣中には、 $\text{Ag}_2\text{O}$ に加えて、通常、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ 等の化合物及び $\text{SiO}_2$ が決して少くはない量共存している為に、この浸出残渣から銀を高純度の形で収率よく回収するのはそう容易ではない。これまで幾つかの方法が提唱されているが、有力な方法としてチオ硫酸浸出法がある。

チオ硫酸浸出法は、

- (1) 銅電解廢物を塩素ガス浸出して発生する塩化銀残渣を用=10においてリバルブし、この残渣を維持しつつチオ硫酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )で銀を浸出する段階及び
  - (2) この浸出液にデキストローズや鉄粉等の還元剤を加えて還元銀を生成させる段階
- を要旨とするものである。還元銀は、その後、例えば硝酸に再溶解し、淨液後、電解採取によつて高純度銀が回収される。

しかしながら、現在実施されているチオ硫酸浸出法ではチオ硫酸ソーダを還元段階後廃棄している。これは、チオ硫酸ソーダによる浸出作用は現状ではあまり良くなく、いわんやそれを繰返し使用すると還元銀の収率が著しく低下するためである。ところがチオ硫酸ソーダの価格は非常に高く、このような使い捨ては工程コストの負担増を招いている。従つて、廢物に対するチオ硫酸ソーダの浸出作用を改善して銀回収率を向上すると共に、チオ硫酸浸出後液を塩化銀残渣の浸出工程に

繰返し使用することによつてコスト低減化を計る必要がある。

本発明者は、銅電解廢物から生成する塩化銀残渣に対するチオ硫酸ソーダの浸出作用を妨げる原因を究明するべく検討を重ねた。その結果、銅電解廢物中には $\text{Pb}$ が含まれ、それが塩化銀残渣中にも塩化鉛の形で多量に残存している事実が根本的原因となつてゐることが判明した。塩化銀残渣中に存在する鉛がチオ硫酸ソーダの浸出作用を妨害して結局還元銀の収率を低下せしめ、またその中に介入する鉛品位も高くなつて後の硝酸銀電解の淨液を困難としている。チオ硫酸ソーダを繰返し使用すると塩化鉛の累積量が高くなりすぎ、銀収率は著しく低下してしまう。従つて、塩化銀残渣中に多量に含まれる鉛をチオ硫酸ソーダ浸出段階前に出来るだけ低い水準に除去しておくことによつて、上記問題の根本的な解決が可能となる。

脱鉛法としては、 $\text{NaOH}$ 法、 $\text{HNO}_3$ 洗淨法等が考慮しうるが、脱鉛と同時に銀も一部溶出する方法ではその回収工程が必要となる。検討の結果、

水酸いは熱水による洗浄法が好ましいことが判明した。

斯くして、本発明は、銅電解酸物或いはそれから脱銅及び脱鉛した脱銅酸物を塩素ガス浸出し、銀を塩化銀の形で凝縮した塩化銀残渣を生成し、チオ硫酸ソーダにより銀を浸出しそして生成浸出液を還元して還元銀を生成する銀回収法において、前記チオ硫酸ソーダ浸出前に塩化銀残渣中に含まれる鉛を除去する脱鉛操作を行うことを特徴とする銅電解酸物からの銀回収法を提供する。脱鉛操作は、加熱水（温水或いは熱水）により塩化銀残渣を洗浄することにより実施することが好ましい。

以下、本発明について詳述する。

本発明の対象は銅の電解精製工程において副生する銅電解酸物であるが、これはまだかなりの銅を含んでいるので脱銅処理を施すことにより脱銅、併せて脱鉛をも行つた脱銅酸物を用いることが好ましい。脱銅処理としては様々の方法が確立されており、硫酸浸出、硫酸化焙焼、 $Fe^{3+}$  イオン添加等の方法いずれをも使用しうる。脱銅酸物は、

その出所源及び処理方法に応じてAu、Ag、Cu、As、Se、Te、Pb、Bi、Fe、Sb、S、 $SiO_2$ 等を様々の範囲で含んでいる。これらのうち有価金属を回収するシステムの一プロセスとして本発明は銀を回収することを目的とする。

本発明に従えば、銅電解酸物或いは脱銅酸物、好ましくは脱銅酸物は、塩素ガス浸出工程においてスラリー状態で塩素ガス浸出される。酸物をスラリー化する媒体としてはこれまで水、塩酸溶液及び周期表第Ⅰ族乃至Ⅱ族の金属の塩化物水溶液が提唱されていることは前述したが、水や塩酸溶液を使用した場合、銀の固定化率が悪いため、本発明においてはNaOHやMgOHに代表される周期表第Ⅰ族乃至Ⅱ族の金属の塩化物水溶液を使用して酸物のスラリー化を計るのが好都合である。例えば、 $OH^-/HCl$ 浸出法では塩化銀のかんりの量が再溶解してAgOH残渣としての銀の回収率が最大限でも98.2%どまりとなるのに対し、 $OH^-/NaCl$ 浸出法では残渣中に99.5%以上の銀をAgOHとして固定することができる。

上記金属塩化物を使用する塩素ガス浸出法において、金属塩化物としてはNaClやMgOHが代表的に使用されるが、その他KOH、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $BeCl_2$ も好適に使用しうる。金属塩化物濃度は一般に1～5N、好ましくは2.5～3.5Nとされる。開放或いは密閉型の容器において、上記スラリーが60～80℃の温度の下で塩素ガスを吹込まれる。スラリーは容器に設置された攪拌羽根によつて例えば200～1000rpmの攪拌速度で攪拌されることが好ましい。塩素ガス吹込量は所定の金溶出をもたらすに適当量とされるが、200～1500cc/分/ℓスラリーの割合で5～7時間の吹込みで99.5%以上の銀の残渣への固定化と99%以上の金その他の有価金属の溶出が可能である。好ましい吹込方法として前半の方を後半より1.5～3倍多量に吹込むのが有益であることが判つた。例えば、最初の2～4時間を400～600cc/分/ℓスラリーとし、残る1～4時間をその半分とすることがよい。スラリー濃度は200～400g/ℓとされる。スラリー濃度が低すぎると、液

出が下り、銅や鉛が溶出しやすくなる。

こうして所定期間塩素ガスを吹込まれた酸物スラリーは、金が99%以上溶出した浸出液と銀を99%以上AgOHとして保持した残渣とに変換され、固液分離後、それぞれに含まれる有価元素回収の為留後処理に供される。塩素ガス浸出法は、工程の早期において、酸物から銀をAgOHの形で高純度の浸出残渣として入手しうる点で優れた方法である。浸出残渣中の金含量の低いことも特長すべき利点である。

こうして得られたAgOH残渣は、一般に40～43%の銀含量及び10%前後のPb含量を有し、他にSb、Bi、 $SiO_2$ 等を含んでいる。そして、このPbこそが、PbOHの形で存在して、爾後のチオ硫酸ソーダ浸出段階を妨害しているのである。

そこで、本発明に従えば、チオ硫酸ソーダ浸出段階の前に、脱鉛操作が行われる。脱鉛操作は、NaOH法、 $HNO_3$ 洗浄法、重石炭酸-KI-KOH洗浄法、加熱水洗浄法等の適宜の方法で行いうるが、後に参考例で示すように加熱水洗浄法が、その簡便さ、

安価さ及び銀の同時溶出を伴わないことの点で一番有利な方法である。HNO<sub>3</sub>洗浄法も実施しうるが、同時溶出した銀の回収工程が必要とされよう。

こうして、塩化銀残液中の鉛を大部分除去した後の塩化銀残液は、従来実施態様に従つてチオ硫酸ソーダ浸出及び還元段階に併せられる。チオ硫酸ソーダ浸出段階においては、 $\text{AgCl} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} + \text{Cl}^-$  の反応に従つて銀が錯イオンの形で抽出される。還元段階は、Fe粉、Zn粒、Mg粉等の金属還元剤やデキストローズ又はアスコルビン酸等の有機還元剤を用いて実施される。

こうして還元銀が析出される。得られた還元銀は、これを硝酸に再溶解し、浄液後、硝酸銀溶液からの電解採取によつて高純度銀に変換されるし、また還元銀を鋳込んで原銀板アノード板とした後で電解精製によつて高純度銀に変換されうる。最終的に、99.999%以上の高純度銀が回収しうる。

#### 実施例

##### (A) 塩素ガス浸出工程

銅製鍍所において副生される銅電解液物を $\text{Fe}^{3+}$

イオンで脱銅処理して表1の化学組成の脱銅液物を得た。

表1 脱銅液物組成(重量%)

Au	Ag	Pt	Pd	Cu	As	Ni
1.41	16.48	0.015	0.050	1.54	4.46	0.46

Se	Te	Pb	Fe	Bi	Sb	S	SiO <sub>2</sub>
12.23	2.73	4.54	6.62	0.49	3.53	6.30	6.99

(i) この脱銅液物をスラリー液として1~5N NaOHを用いて375g/lのスラリー濃度でスラリー化し、ここに塩素ガスを吹込むことにより塩素ガス浸出を行つた。浸出温度は、60℃としそして浸出時間は6時間と固定した。塩素ガス吹込量は最初の3時間に500cc/分/lスラリーとし、残りの時間をその半分とした。処理後の浸出液の化学組成を表2に示す。浸出液中のAg濃度は非常に低く、それだけAgがAgClとして浸出残渣中に固定されていることを示す。ちなみに、Auの浸出率は3N NaOHの場合99%以上の高い値を

示している。NaCl濃度は、スラリー濃度、浸出条件等に応じて最適となるよう選択されるべきである。

表2

	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	As	Ni
1N NaCl	98.78	0.80	94.94	98.81	92.84	70.83	92.96
3N NaCl	99.26	0.58	96.54	99.13	93.41	94.53	94.77
5N NaCl	98.01	0.55	95.43	97.86	92.10	91.67	93.39

	Se	Te	Pb	Fe	Bi	Sb	S	SiO <sub>2</sub>
1N NaCl	97.29	69.23	62.06	69.65	73.06	34.27	98.69	—
3N NaCl	98.05	74.64	54.74	72.12	76.15	26.98	99.05	—
5N NaCl	95.89	62.29	35.52	70.02	74.56	19.10	97.88	—

(ii) NaCl以外の塩化物として周期表第II族からMgを代表的に選び、MgCl<sub>2</sub>水溶液スラリーによる液物浸出試験を行つた。ここでは、3N MgCl<sub>2</sub>溶液を用い、前記脱銅液物を250g/lの濃度でスラリー化した。浸出温度を80℃に上げ、Cl<sub>2</sub>

ガスを6時間連続して吹込んだ。吹込量は前半0~3時間は1l/分/lスラリーそして後半3~6時間は0.5l/分/lスラリーとした。得られた浸出率を表3に示す。

表3

反応時間 (h)	AgのAgCl残渣 としての回収率 (%)	Auの浸出率 (%)
0	—	—
0.5	99.70	0.79
1	98.99	9.07
2	98.44	79.52
3	97.85	95.23
4	97.98	99.87
6	98.27	99.90

スラリー濃度が250g/lと低いためAgClの再溶解度が多少高まつたようである。スラリー濃度を適正に選択することによりAgCl回収率を増大しうる。

いずれにせよ、 $\text{Cl}_2$  / 金属塩化物系での脱鉛反応において周期律表のI族(Na、K、Rb等)、第II族(Be、Mg等)の中から適当な元素を選び好成績を収め得ることが実証された。

### (iii) 脱鉛工程

(A) 工程と同様にして得られた次の組成の塩化銀残液を使用した。

成分	組成(重量%)
Ag	25.7
Pb	5.2
Au	0.16
Se	1.46
Te	0.34
As	0.46
Sb	0.9
Bi	0.58
S	0.37

この塩化銀残液を60℃の温水において50g/l スラリー濃度で30分の浸出時間における脱鉛操作を2回繰返した。78%の鉛が除去された。

### (iv) チオ硫酸浸出工程

こうして脱鉛された塩化銀残液を次の条件でチオ硫酸浸出処理した：

パルプ濃度	100g/l
チオ硫酸ソーダ添加量	2モル $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /1モルAg
浸出温度	室温
浸出時間	1hr

### (v) 還元工程

得られた浸出液をデキストロースを用いて還元処理し、還元銀を得た。処理条件は次の通りとした：

デキストロース添加量	0.84g/g Ag
還元温度	60℃
還元時間	10～30分

### (vi) チオ硫酸浸出液の繰返し使用

還元銀析出後のチオ硫酸浸出液を(v)及び(vi)と同条件で繰返し使用した。

この結果得られた銀収率を脱鉛処理を行わなかった場合と併せて示す。

	第1回目	繰返し1回 (計2回目)	繰返し2回 (計3回目)
脱鉛処理なし	87%	85%	不可
脱鉛処理あり (本発明)	99%	98%	92～94%*

\* 繰返し液中に残存するデキストロースが $\text{AgCl}$ 浸出工程で浸出される銀イオンの一部をその段階で既に還元するために、 $\text{AgCl}$ 浸出の残渣の方へ移行する為である。

この結果から、脱鉛処理を予め行うことによつて初回の銀収率が上がるだけでなく、繰返し使用しても充分の銀収率が確保されることがわかる。80℃熱水で脱鉛を行うと一層良好な結果が生じる。

### 参考例

脱鉛操作は適宜の方法で行いうるが、ここでは加熱水により好適に為しうることの例を示す。次の3種の洗浄液を用いて塩化銀残液をスラリー状態として洗浄(即ち鉛の浸出)を行つた：

- 1) 1:1  $\text{HNO}_3$ 、100g/l スラリー、40℃、  
浸出時間 1時間、脱Pb率 33.3%、  
銀の同時溶解率 2.9%

- 1) 酒石酸-KI-KOH、100g/l  $\text{AgCl}$  スラリー、40℃、  
浸出時間 1時間、脱Pb率 50%、銀の同時溶解率 7.1%
- 2) 温水(60℃)、熱水(80℃)、50g/l スラリー、  
浸出時間 30分、脱Pb率 60℃
 

第1回水洗	24%
第2回	78%

 80℃
 

第1回水洗	38%
第2回	91%

このように、上記条件で温水或いは熱水により2回の洗浄を行うことによつて脱Pb率を充分に高めることができ、しかも銀の同時溶解を伴わないので、また費用も一番安くつくので、加熱水洗浄が一番効果的である。もちろん、スラリー濃度、攪拌条件、浸出時間を変えることにより1回の水洗でもつて所望水準への脱Pbを実施しうる。その他の方法も、洗浄方式及び条件を変えることによりもつと高い水準への脱Pbを齎ることができ、本発明においてその使用を排除することを意図するものでない。

以上説明した通り、本発明は、銅電解廃物から発生する塩化銀残液をチオ硫酸浸出するに際し、

残液の脱脂を行うことによつて、銀の回収率を著しく向上し、副産物の浄化の負担を軽減し、同時に高価なチオ硫酸塩処理液を使い捨てずに繰返し使用することにより工程コストを著しく低減することに成功したものであり、その意義はきわめて大きい。

代理人の氏名 倉内基

同 倉内基

### 手続補正書

昭和59年6月19日

特許庁長官 杉田 夫 殿

事件の表示 昭和59年 特願第 65089 号

発明の名称 組立屏蔽物からの銀回収法

### 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 日本酸素株式会社

### 代理人

〒100

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436番

氏名 (6781) 弁護士 倉内基

同

住所 同

氏名 (7563) 弁護士 倉内基

補正命令通知の付付

補正により増加する発明の数

### 補正の対象

願書の発明者・出願人の欄

明細書の発明の名称・特許請求の範囲・発明の詳細な説明の欄

委任状及びその訳文 各一通

図面 一通

補正の内容 別紙の通り

特開昭59-65089号明細書を以下の通り  
修正します。

1 第10頁、下から7行「PbCl」があるを  
「PbCl<sub>2</sub>」と訂正します。